

И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, В. Ф. Шкодиц

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ АПАВ И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ШЛАМАМИ

Ключевые слова: этоксилированный АПАВ, водный раствор, поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования, энтальпия мицеллообразования, энтропия мицеллообразования, поверхностная активность, адсорбция, шлам.

Исследованы физико-химические свойства водных растворов анионных ПАВ и определены термодинамические параметры процесса мицеллообразования. Установлено, что введение оксиэтильной группы в молекулу классического АПАВ является промотором мицеллообразования и приводит к снижению энтропийной составляющей в процессе мицеллообразования, а для АПАВ, содержащего десять оксиэтильных групп процесс становится экзотермическим. Предложен механизм закрепления АПАВ на макромолекуле ПАА и уточнен механизм взаимодействия полимерных этоксилированных АПАВ с алюмосиликатными шламами. Показано, что при адсорбции АПАВ на поверхности глинисто-силикатных шламов координационное число атома кремния не превышает четырех, а хемосорбция ПАВ обусловлена электростатическим взаимодействием между анионной группой АПАВ и катионами кремния, а также донорно-акцепторным взаимодействием с атомами алюминия.

Keywords: ethoxylated anionic surfactants, aqueous solution, the surface tension, critical micelle concentration, micelle formation enthalpy, micelle formation entropy, surface activity, adsorption, sludge.

The physical-chemical properties of aqueous solutions of anionic surfactants and the thermodynamic parameters of the process of micelle formation were investigated. It established that the introduction of ethoxy groups in the molecule of classical anionic surfactants is a promoter of micelle formation, the entropic component during micelle formation for anionic surfactants is decreases and for anionic surfactants containing ten ethoxy groups process becomes exothermic. It is offered the mechanism for fixing anionic surfactants on macromolecule PAA and precise the mechanism of interaction of polymer ethoxylated anionic surfactants with aluminosilicate sludge. It is shown that the adsorption of anionic surfactants on the surface of the clay-silica sludge coordination number of silicon atoms is less than four, and chemisorption of surfactants due to the electrostatic interaction between the anionic group of anionic surfactants and silicon cations, as well as donor-acceptor interaction with the atoms of aluminum.

Введение

В настоящее время разработка новых реагентов для флотации сильвинита осуществляется в основном за счет анализа результатов многочисленных экспериментов по флотации. Углубление представлений о механизме действия реагентов в процессе флотации позволит существенно сократить время на проведение исследований, а также сузить круг поиска реагентов. Поэтому продолжаемые нами систематические исследования в этой области, базирующиеся как на результатах экспериментальных исследований, так и на основе анализа научно-технической литературы, касающейся особенностей взаимодействия органических веществ с адсорбентами.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств водных растворов полимерных этоксилированных АПАВ, которые могут быть использованы в качестве реагентов-собирателей глинисто-силикатных шламов в процессе флотации калийных руд, а также изучить механизм их действия при флотации шламов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выступали промышленные полимерные этоксилированные АПАВ следующей структуры:

LAUCOSOL 103 (АПАВ-1)

$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CO-CH(SO_3Na)-CH_2-COONa$

где $R = C_{12-14}$; $n = 1 - 4$

AKYPO FOAM RL – 40 (АПАВ-2)

$R-O-(CH_2-CH_2-O)_4-CH_2-COONa$

где $R = C_{12}$

AKYPO SOFT 100 BVC (АПАВ-4)

$R-O-(CH_2-CH_2-O)_{10}-CH_2-COONa$

где $R = C_{12-14}$

В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Растворы готовились гравиметрическим методом. Измерение массы проводили на электронных аналитических весах AR 2140 с точностью $\pm 0,0002$ г.

Определение поверхностного натяжения осуществляли сталагмометрическим методом в соответствии с [1].

Схема установки термостатирования для определения поверхностного натяжения исследуемых водных растворов АПАВ была предложена авторами и представлена на рис. 1. Суммарная погрешность метода измерения поверхностного натяжения составляет не более $0,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [1].

Поверхностное натяжение исследуемого раствора АПАВ при температуре t рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{AI} \text{ AA}}^t = \sigma_{\text{I} \text{ 2I}}^t \cdot \frac{n_{\text{I} \text{ 2I}}}{n_{\text{I} \text{ AA}}} \cdot \frac{\rho_{\text{AI} \text{ AA}}^t}{\rho_{\text{I} \text{ 2I}}^t}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{I} \text{ 2I}}^t$ – поверхностное натяжение дистиллированной воды при различных температурах, Дж/м²; $n_{\text{I} \text{ 2I}}$, $n_{\text{I} \text{ AA}}$ – количество капель при вытекании из сталагмометра воды и раствора АПАВ соответ-

венно; ρ'_{121} , ρ'_{111} – плотность воды и водного раствора АПАВ соответственно, кг/м³.

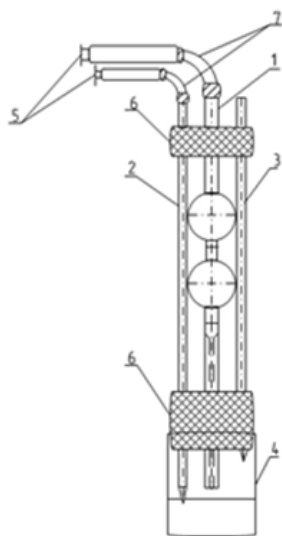


Рис. 1 – Лабораторная установка для определения поверхностного натяжения: 1 – стагмометр; 2 – трубка для отвода раствора; 3 – трубка для выравнивания давления; 4 – колба с раствором; 5 – резервуары; 6 – резиновая пробка; 7 – каучуковые трубки

Измерение электропроводности водных растворов этоксилированных полимерных АПАВ осуществляли на кондуктометре Hanna HI 8733W с автотермокомпенсацией. Погрешность измерения электропроводности составляет $\pm 1\%$ (0,1 мкСм/см). Измерения электропроводности растворов ПАВ и расчет ККМ проводили согласно [2].

Измерение кинематической вязкости осуществляли согласно [3]. Измерения проводили в капиллярных вискозиметрах ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,34 мм. Измеряли время истечения растворов ПАА и смесей ПАА с АПАВ-1 различных концентраций в интервале температур $((20-50) \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Измерения вязкости и поверхностного натяжения выполняли в термостате ЛТН-03. Время истечения растворителя составляло $((450-200) \pm 0,1)$ с, что позволяло не учитывать поправку на кинетическую энергию. Термостатирование при каждой температуре осуществляли не менее 30 мин. Из экспериментальных данных по временам истечения растворов рассчитывали характеристическую вязкость и константы Хаггинса по известным формулам [4].

Результаты и их обсуждение

Изотермы поверхностного натяжения водных растворов исследуемых полимерных этоксилированных АПАВ представлены на рис. 2. Как видно из рисунка увеличение температуры приводит к уменьшению поверхностного натяжения растворов.

Одной из важнейших характеристик растворов ПАВ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). ККМ – это сравнительно узкий интервал концентраций, обладающих пределом, ниже которого мицеллы практически не

образуются, а выше которого практически все добавляемое ПАВ образует мицеллы, причем в данном диапазоне многие свойства растворов претерпевают существенные изменения. Расчет ККМ из экспериментальных данных по поверхностному натяжению осуществляли в соответствии с [5]. Метод основан на построении графика зависимости $\sigma = f(\lg C)$. За значение ККМ принимали точку пересечения кривой и прямой. Значения ККМ при различных температурах для исследуемых АПАВ представлены в таблице 1.

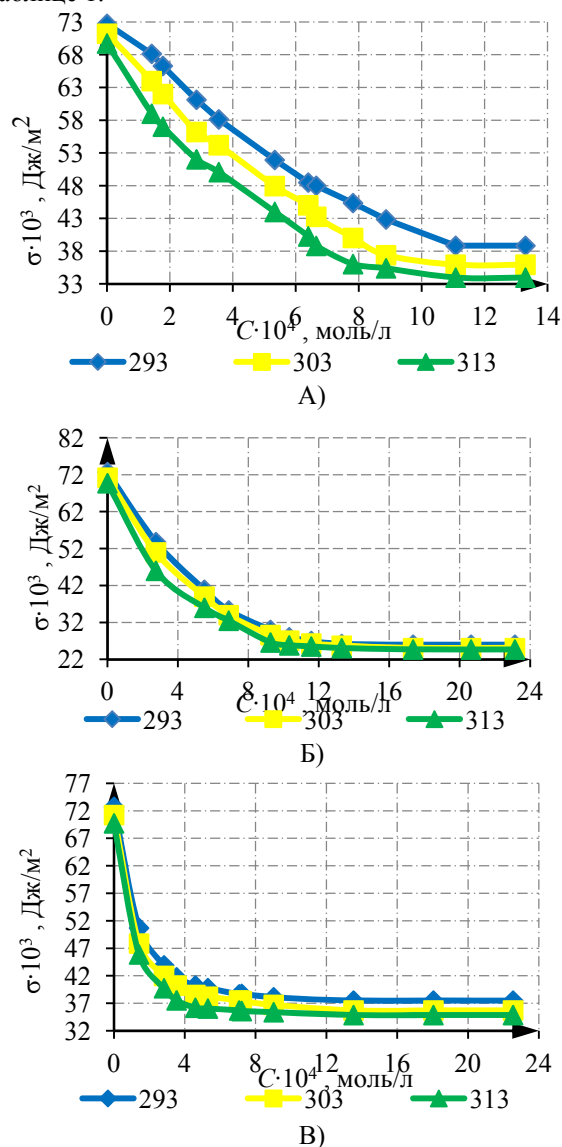


Рис. 2 – Изотермы поверхностного натяжения этоксилированных полимерных АПАВ: А) АПАВ-1; Б) АПАВ – 2; В) АПАВ – 4

Таблица 1 – Значения ККМ водных растворов АПАВ

Образец АПАВ	ККМ · 10 ⁴ , моль/л			
	Стагмометрический метод			Кондуктометрический метод
	293 К	303 К	313 К	
1	12,2	10,3	9,22	6,43
2	12,6	12,5	12,5	12,3
4	9,88	11,6	13,7	11,1

Как видно из данных таблицы 1, значения ККМ, определенные сталагмометрическим и кондуктометрическим методами для АПАВ-2 и АПАВ-4, содержащих одну ионогенную группу, близки, тогда как для АПАВ-1, которое содержит две ионогенные группы, сильно различаются.

Известно, что растворение НПАВ в воде обусловлено гидратацией оксиэтильной цепи, а ионогенные ПАВ растворяются за счет сольватации иона. Взаимодействие молекул воды термодинамически более выгодно с заряженной частицей, чем с полиоксиэтильной цепочкой. Поэтому оксиэтильная цепочка, находящаяся между алкильным радикалом и ионогенной группой, отдаляет ее от алкильного радикала, т. е. экранирует заряд от мицеллярной поверхности, и является промотором мицеллообразования [6].

Анализ литературных данных значений ККМ ионогенных ПАВ показывает, что в случае карбоксильной группы значения ККМ выше, чем у сульфогруппы. Это связано с уменьшением расстояния от α -углеродного атома до геометрического центра заряда ионизированной полярной группы, что и приводит к росту ККМ [6, 7].

С повышением температуры уменьшение ККМ для АПАВ-2, содержащего четыре оксиэтильных звена и одну карбоксильную группу невелико, тогда как для АПАВ-1, содержащего четыре оксиэтильных звена и две ионогенные группы (карбоксильную и сульфогруппу), происходит значительное уменьшение ККМ. По-видимому, наличие в молекуле АПАВ-1 сульфогруппы, которая легче дегидратируется, и более удаленной от алкильного радикала карбоксильной группы приводит к тому, что значения ККМ для АПАВ-2 больше, чем для АПАВ-1.

Как показано в работах [6, 8], наличие в молекуле более пяти оксиэтильных звеньев, способствует тому, что данные ПАВ могут координировать катионы металлов. Поэтому рост значений ККМ для АПАВ-4 можно объяснить электростатическим взаимодействием между ионогенной группой АПАВ и скоординированным катионом, что влечет за собой увеличение прочности водородных связей между молекулами воды и оксиэтиленовой цепочкой, в которой скоординирован катион.

Из полученных температурных зависимостей величин ККМ для водных растворов АПАВ по формуле (2) рассчитывали термодинамические параметры мицеллообразования, которые представлены в таблице 2. Степени связывания противоионов были определены из изотерм удельной электропроводности.

$$\ln KKM^{(1+\beta)} = -\frac{\Delta S_{T,M}^\circ}{R} + \frac{\Delta H_{T,M}^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

где β – степень связывания противоионов;

$\Delta H_{T,M}^\circ$ – стандартная энтальпия мицеллообразования, Дж / моль;

$\Delta S_{T,M}^\circ$ – стандартная энтропия мицеллообразования, Дж / (моль·К);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

T – температура, К.

Таблица 2 – Термодинамические параметры мицеллообразования и значения поверхностной активности полимерных этоксифилированных АПАВ

Образец ПАВ	ΔS_M° , Дж/(моль · К)	ΔH_M° , кДж/моль	$\frac{g}{\text{Дж} \cdot \text{м/моль}}$		
			293 К	303 К	313 К
1	136,1	15,72	55,0	54,6	48,4
2	90,9	0,72	45,2	41,5	35,8
4	23,0	-19,01	43,1	36,8	31,1

Как известно [9, 10], мицеллообразование для анионных ПАВ обусловлено энтропийной природой. Из таблицы 2 видно, что введение в молекулу оксиэтиленовых групп приводит к уменьшению доли энтропийной составляющей в энергии Гиббса, а уже для АПАВ-4 процесс становится экзотермическим.

Величины поверхностной активности растворов АПАВ были определены по касательной к линейному участку изотермы поверхностного натяжения, значения которых приведены в таблице 2. Как известно [10], поверхностная активность является количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя. Из таблицы 2 видно, что с ростом температуры поверхностная активность АПАВ уменьшается, а по способности снижать поверхностное натяжение исследуемые АПАВ располагаются в следующий ряд: АПАВ-1 > АПАВ-2 > АПАВ-4.

По уравнению Гиббса (3) путем дифференцирования зависимости $\sigma = f(C)$ были определены значения адсорбции по Гиббсу (Γ). По полученным значениям Γ были рассчитаны величины предельной адсорбции Γ_∞ уравнение (4), по уравнению (5) были рассчитаны площади, занимаемые одной молекулой на поверхности раствора S_0 .

$$\tilde{\Lambda} = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3)$$

где $\tilde{\Lambda}$ – адсорбция по Гиббсу, моль/м²;

C – концентрация ПАВ в растворе, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

T – температура, К.

$$\frac{1}{\tilde{\Lambda}} = \frac{1}{\tilde{\Lambda}_\infty} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{\tilde{\Lambda}_\infty}, \quad (4)$$

где $\tilde{\Lambda}_\infty$ – предельная адсорбция по Гиббсу, моль/м²;

K – константа адсорбционного равновесия, л/моль.

C – концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

$$S_0 = \frac{1}{\tilde{\Lambda}_\infty \cdot N_A}, \quad (5)$$

где S_0 – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, м²;

N_A – число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Значения предельной адсорбции и площади, занимаемой молекулой ПАВ на поверхности раствора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения предельной адсорбции водных растворов АПАВ, площади, занимаемые одной молекулой АПАВ

Образец АПАВ	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²			$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²		
	Температура, К					
	293	303	313	293	303	313
1	1,65	1,41	1,27	101	117	131
2	1,42	1,30	1,09	117	128	153
4	0,953	0,880	0,822	174	189	202

В работе [11, 12] исследовали системы на основе монодецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ в присутствии нитратов лантаноидов. Показано, что значение площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое, для водного раствора составляет $72,8 \text{ \AA}^2$, тогда как при введении электролитов (нитратов лантаноидов) значения площадей возрастают до $105\text{--}107 \text{ \AA}^2$.

Авторы связывают это с тем, что в водных растворах происходит изменение конформации оксиэтиленовых звеньев молекулы ПАВ с преобладанием транс–гош–гош–транс–конформации. В тройных системах ПАВ – вода – электролит катионы металлов взаимодействуют с атомом кислорода оксиэтильной группы, что способствует увеличению размера полярной части молекулы как вследствие стерического, так и электростатического факторов.

Как видно из таблицы 3, площади, занимаемые молекулами АПАВ-1 и АПАВ-2 на поверхности раствора, имеют близкие значения, и с ростом температуры происходит их увеличение. Для АПАВ-4 значения площади выше, чем для АПАВ-1 и АПАВ-2 и с ростом температуры также увеличиваются. По-видимому, это можно объяснить тем, что на поверхности помимо неионогенных групп располагаются и оксиэтильные.

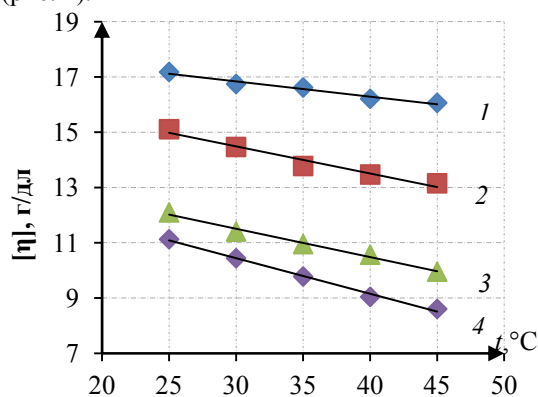
Увеличение геометрических размеров молекул АПАВ-4 на поверхности раствора обусловлено возможностью координировать катионы металлов.

Полученные результаты показывают, что введение оксиэтильных групп в молекулу «классических» ионогенных ПАВ вызывает значительные изменения коллоидной структуры водных растворов. При введении оксиэтильной группы происходит отдаление ионогенной группы от алкильного радикала, что ухудшает растворимость ПАВ. Однако большое количество оксиэтильных групп в молекуле приводит к тому, что происходит координация катионов металлов, и возникает электростатическое взаимодействие между ионогенной группой АПАВ и скоординированным катионом, что и обуславливает сложные изменения ККМ с повышением температуры. Эти изменения также прослеживаются и в термодинамических параметрах мицеллообразования, где уменьшение количества ионогенных групп и увеличение количества оксиэтиленовых групп приводят к увеличению энтальпийной составляющей в энергии Гиббса.

Исследуемые АПАВ были предложены в качестве реагентов-собирателей глинисто-силикатных шламов в процессе флотационного обогащения калийных руд [13, 14].

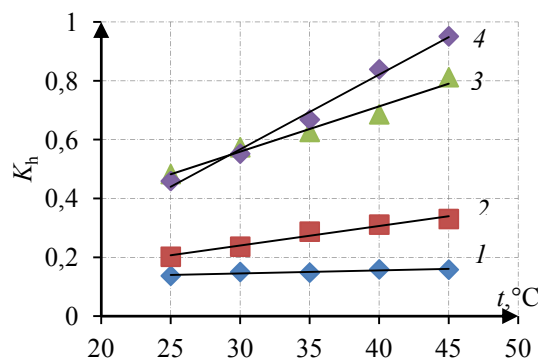
В процессе шламовой флотации в качестве флокулянта используется ПАА [15]. Поэтому, для установления механизма извлечения шламов необходимо было исследовать механизм закрепления ПАВ на макромолекуле ПАА.

В работе исследовались реологические свойства водных растворов ПАА и его смесей с АПАВ-1. Для данных систем из значений кинематических вязкостей были рассчитаны значения характеристических вязкостей (рис. 3) и констант Хаггинса (рис. 4).



1 – ПАА; 2 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 10^{-4}$ моль/л); 3 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 4 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Рис. 3 – Зависимости характеристической вязкости водных растворов ПАА и его смесей с АПАВ-1 от температуры



1 – ПАА; 2 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 10^{-4}$ моль/л); 3 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 4 – ПАА + АПАВ-1 ($C_{\text{ПАВ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Рис. 4 – Зависимость констант Хаггинса водных растворов ПАА и его смесей с АПАВ-1 от температуры

С ростом температуры для всех растворов ПАА происходит уменьшение значений характеристической вязкости растворов (рис. 3) и увеличение констант Хаггинса (рис. 4).

Из рисунка 3 видно, что введение ПАВ в раствор ПАА приводит к уменьшению значений характеристической вязкости. По-видимому, происходит гидрофобное взаимодействие между алкильными радикалами ПАВ и неполярной цепью моле-

кул ПАА. В результате изменяется форма и размеры макромолекул полимера и происходит их компактизация.

Максимальное уменьшение вязкости наблюдается при наибольшей концентрации анионного ПАВ в растворе ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), что свидетельствует об образовании наиболее компактных глобулярных структур, в которых гидрофобные части молекул ориентируются внутрь глобул.

Исследуемый АПАВ-1 содержит в своей структуре менее пяти оксиэтильных групп и не способен координировать катионы металлов.

Однако, по-видимому, при сорбции на поверхности ПАА нескольких молекул АПАВ-1 возможна дополнительная стабилизация комплексов, в которых происходит координация катиона металла между двумя соседними оксиэтильными группами нескольких АПАВ-1, что способствует конформационному переходу клубок – глобула и компактизации макромолекул ПАА, а также уменьшению вязкости растворов смесей ПАА и АПАВ-1 по сравнению с раствором ПАА (рис. 5).

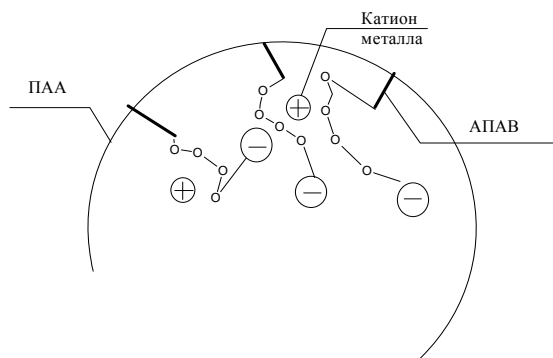


Рис. 5 – Механизм компактизации молекул ПАА в растворе, содержащем полимерный оксиэтилированный АПАВ-1

Изучение объемных свойств растворов полимеров позволяет получить важные сведения для теории растворов и физики жидкого состояния. Этим физическим методом можно установить многие детали поведения соединений в растворах, такие как строение сольватных оболочек, влияние солевого фона на сольватацию и многое другое [16].

Наибольшую информацию о структуре макромолекул полимеров в растворах можно получить, исследуя парциальные мольные объемы при бесконечном разбавлении. В работе [17] получена удобная экстраполяционная формула для расчета парциального мольного объема при бесконечном разбавлении из плотностей растворов.

На основе значений плотностей водных растворов ПАА и его смесей с полимерным АПАВ-1 при различных температурах рассчитаны значения парциальных мольных объемов при бесконечном разбавлении (табл. 4).

Парциальные мольные объемы исследуемых веществ в растворах имеют отрицательные значения. Это свидетельствует о том, что введение данных систем в воду приводит к уменьшению объема. Вероятно, данный факт можно объяснить тем, что электростатическое взаимодействие между мо-

лекулами ПАВ-1, ПАА и воды ведет к изменению структуры растворителя, что в свою очередь влечет за собой уменьшение объема рассматриваемой системы.

Таблица 4 – Значения парциальных мольных объемов ПАА и смесей ПАА с АПАВ-1 в растворе

Раствор	$V_{\text{мол}}^{\text{парц}}, \text{ л/моль}$				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
ПАА	-7643	-4908	-4214	-3115	-1808
ПАА+АПАВ-1*	-6799	-3898	-2822	-2687	-1020
ПАА+АПАВ-1**	-5489	-3018	-2099	-2603	-1022
ПАА+АПАВ-1***	-5316	-3306	-2140	-2055	-1647

Примечание: * ($C_{\text{ПАВ}} = 10^{-4}$ моль/л);

** ($C_{\text{ПАВ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); *** ($C_{\text{ПАВ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

С увеличением температуры происходит частичное разрушение водородных связей между молекулами воды и расстояние между ними становится больше. В связи с этим введение ПАВ-1 и ПАА в меньшей степени приводит к изменениям структуры растворителя, что и проявляется в снижении парциальных мольных объемов при повышении температуры.

Из таблицы 4 видно, что при введении в водный раствор ПАА полимерного оксиэтилированного АПАВ-1 происходит значительное уменьшение по абсолютной величине парциальных мольных объемов ПАА в растворе. Поскольку парциальные мольные объемы при бесконечном разбавлении характеризуются отрицательными значениями, это свидетельствует о том, что образующиеся агрегаты имеют большую плотность, и, как следствие, плотность растворов возрастает. Это можно объяснить тем, что происходит конформационный переход из клубка в глобулу, частица становится более компактной, в результате чего вязкость растворов уменьшается. Тогда, как плотность образующихся частиц (глобул) становится выше, а электростатический заряд сосредоточен на поверхности, то парциальный мольный объем при бесконечном разбавлении уменьшается.

С повышением температуры полярность воды уменьшается, что приводит к ухудшению взаимодействия вода – глобула и, как следствие, к увеличению парциальных мольных объемов агрегатов.

В предыдущей работе [18] нами был предложен механизм закрепления исследуемых анионных ПАВ на поверхности глинисто-силикатных шламов, заключающийся в донорно-акцепторном взаимодействии между атомами кремния, находящимися в sp^3 гибридизации, и анионной группой оксиэтилированного ПАВ. Предполагали [19], что в оксидах кремний находится в sp^3 гибридизации. Наличие свободных 3d-орбиталей, близких по энергии к s- и p-орбиталям, обуславливает возможность образования дополнительных π -связей по донорно-акцепторному механизму [$p \rightarrow d$]. При интерпретации экспериментальных данных была использована теория, согласно которой на поверхности диок-

сида кремния существует два типа центров адсорбции – координационно ненасыщенные поверхностные атомы кремния, являющиеся первичными центрами адсорбции, и силанольные группы, являющиеся вторичными центрами адсорбции [20-23].

Однако авторами [24] установлено, что за счет $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ орбиталей атома кремния и делокализованных электронных 2p- и 2s- пар кислорода возникают донорно-акцепторные связи Si-O, что приводит к уменьшению ее длины. Отмеченные особенности силоксановых связей сохраняются и на поверхности чистого кремнезема. Поэтому образование комплексов между атомами кремния и молекулами воды, спиртов, аминов по донорно-акцепторному механизму маловероятно, т.к. вакантные 3d орбитали этих атомов кремния уже использованы для π взаимодействия с атомами кислорода в кремнекислородных тетраэдрах. Таким образом, повышение координационного числа атома кремния на поверхности силикагеля ни теоретически, ни экспериментально невозможно.

Однако на поверхности диоксида кремния могут находиться анионные OH-группы [24], которые могут быть обменены на анион любой природы, причем с наибольшей легкостью обмениваются анионы, размеры которых приближаются к размеру OH-групп.

Химический анализ показал [18] наличие в шламе оксида алюминия, что позволяет отнести шлак к алюмосиликатной породе. Известно [25], что алюмосиликаты могут координировать анионы за счет вакантных 3d-орбиталей атома алюминия.

Поэтому, согласно данной точке зрения, механизм закрепления АПАВ на поверхности шлама может быть представлен с одной стороны, как электростатическое взаимодействия между анионной функциональной группой АПАВ и катионом атома кремния (рис. 6 А), и с другой стороны, как донорно-акцепторное взаимодействие между анионной функциональной группой АПАВ и координационно-ненасыщенным атомом алюминия – Льюисовским кислотным центром (рис. 6 Б). Также возможна дополнительная стабилизация за счет образования водородных связей между свободными силанольными группами и атомами кислорода оксиэтильных групп (рис. 6 Б).

На основании совокупности приведенных данных можно сделать вывод, что при введении полимерного оксиэтилированного АПАВ-1 в раствор ПАА происходит гидрофобное взаимодействие между неполярным радикалом молекулы АПАВ-1 и макромолекулой ПАА. Между соседними оксиэтильными группами молекул АПАВ-1 возможна координация катионов металлов и электростатическое взаимодействие аниона ПАВ и скоординированного катиона, что способствует компактизации макромолекул ПАА. Находящиеся на поверхности анионы взаимодействуют по донорно-акцепторному механизму с поверхностью глинисто-силикатного шлама, в результате чего происходит флокуляция шлама.

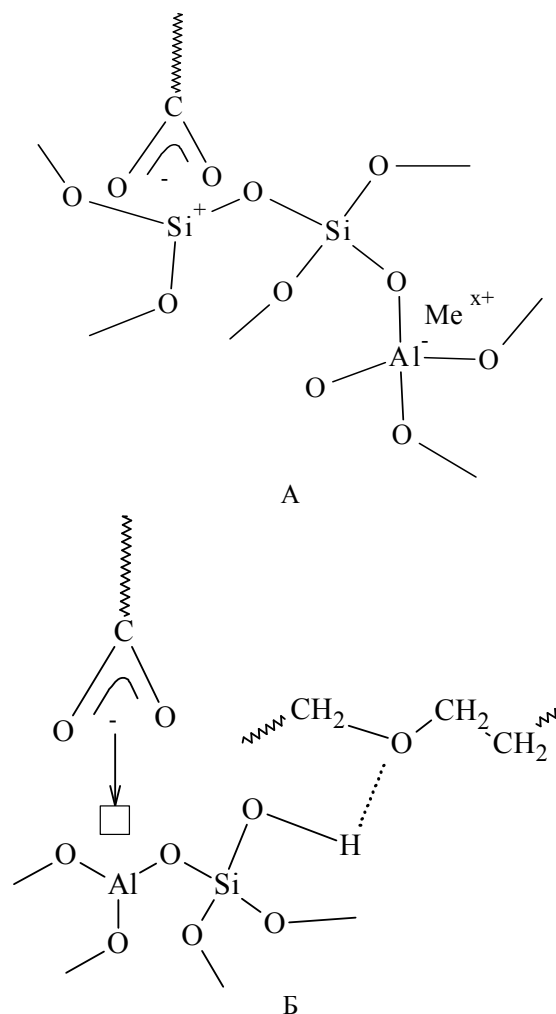


Рис. 6 - Механизм закрепления полимерных этоксилированных АПАВ на поверхности глинисто-силикатных шламов

Закключение

На основе полученного комплекса физико-химических свойств водных растворов полимерных этоксилированных АПАВ показано влияние температуры на конформации полимерных этоксилированных АПАВ в водных растворах, позволяющее объяснить характер их поведения во флотационных системах. Анализ литературных и экспериментальных данных позволил предложить основные центры адсорбции и уточнить механизм закрепления АПАВ на глинисто-силикатных шламах. Эти сведения позволяют более избирательно подходить к выбору реагентов-собирателей, которые могут быть использованы в процессе шламовой флотации при обогащении калийных руд.

Литература

- ГОСТ 8433–81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1981. – 15 с.
- Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
- ГОСТ 33–2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости: – Минск.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации:

- Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2004. – 23 с.
4. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Журнал физической химии. **85**, 3, 485-488 (2011).
5. ГОСТ 29232–91. Анионные и неионногенные поверхностно-активные вещества. Определение критической концентрации мицеллообразования. Метод определения поверхностного натяжения с помощью пластины, скобы или кольца. – М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2004. – 7 с.
6. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
7. Колесникова Е.Н. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
8. М.Ю. Плетнев // Коллоид. Журн., **49**, 1, 184–187 (1987).
9. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ.; под ред. Б.Д. Сумма. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
10. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992. – 279 с.
11. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Л.Я. Захарова, Ю.Г. Галяметдинов // Структура и динамика молекулярных систем. **1**, Сер. В. 499–502 (2007).
12. В.В. Осипова автореф. дис. канд. хим. наук / Казань, 2008, 19 с.
13. Патент РБ № 16145. Способ флотационного обесшламливания калийных руд: МПК В03 Д 1/004 / Е.И. Грушова, И.В. Шуляк, М.Р. Турко, А.Б. Савеня, Л.В. Ба-хмутская, А.О. Шрубок; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т; ОАО «Белгорхимпром». – № а 20101278 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2012. – № 2. – С. 15.
14. Патент РБ № 16178 Способ флотационного обесшламливания калийных руд: МПК В03 Д 1/004 / Е.И. Грушова, М.Р. Турко, А.Ю. Юсевич, И.В. Шуляк, А.Б. Савеня, Л.В. Бахмутская; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т; ОАО «Белгорхимпром». – № а 20101277 // Официальный бюл. / Нац. Центр интеллектуал. собственности. – 2012. – №2. – С. 15.
15. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982. – 216 с.
16. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.
17. И.В. Шуляк, Е.И. Грушова // Журнал общей химии. **83**, 2, 191-197 (2013).
18. И.В. Шуляк, Е.И. Грушова // Журнал прикладной химии. **86**, 2, 223–231 (2013).
19. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2 т. – Т. 2.: –М.: Мир, 2002. – 528 с.
20. Кисилев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. –М.: Наука, 1970.
21. В.Ф. Кисилев // Доклады академии наук СССР. **176**, 1, 124–127 (1967).
22. В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.В. Павлов, В.М. Огенко // Доклады академии наук СССР. **206**, 4, 893–895 (1972).
23. А.А. Чуйко, В.А. Соболев, В.А. Тертых // Укр. Хим. журнал. **39**, 774–779 (1972).
24. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
25. Сид Дж.В. Супрамолекулярная химия. – М.: Академника, 2007. – 480 с.

© **И. В. Шуляк** – ассистент каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета, IlyaSh@tut.by; **Е. И. Грушова** – д.т.н., профессор каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета, Grushova.E@mail.ru; **В. Ф. Шкодич** – к.т.н., доцент, доцент кафедры синтетического каучука КНИТУ.

© **I. V. Shulyak** – assistant, The Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, IlyaSh@tut.by; **E. I. Grushova** – Ph.D. of Engineering Science, professor, The Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University Grushova.E@mail.ru; **V. F. Shkodich** – PhD, associate professor of KNRTU rubber technology department.